I. Über die Friedel- und Crafts'sche Reaktion.

II. Beiträge zur Konstitution des Anthranils.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

vorgelegt von

Erich Grünthal

aus **Stargard.**

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1910.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Beckmann und **Hantzsch.**

Leipzig, den 1. Juli 1910.

Der Procancellar.

Rohn.

Meiner Mutter
und dem Andenken meines Vaters.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Professor Dr. E. Beckmann,

erlaube ich mir an dieser Stelle für das mir jederzeit bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Zu besonderem Danke bin ich

Herrn Privadozent Dr. G. Heller

verpflichtet, der mich bei der Ausführung dieser Arbeit durch seine Ratschläge in liebenswürdigster Weise unterstützte.

Inhalt.

Seite

Teil I: Über die Friedel und Crafts'sche Reaktion.

Einleitung 11
o-Xyloyl-o-benzoesäure 12
o-Dimethylanthrachinon 13
Anthrachinon-o-dikarbonsäure 14
Paraxyloyl-o-benzoesäure 15
p-Dimethylanthrachinon 16
Anthrachinon-p-dikarbonsäure 17
Ausfärbung der o- und p-Anthrachinondikarbonsäure auf Metallbeizstreifen 18
Anthracylbenzoesäure 18
Phenanthrylbenzoesäure 21
o-Fluorenoylbenzoesäure 22
α-Chlornaphtoylbenzoesäure 23
Kalischmelze der α-Chlornaphtoylbenzoesäure 25
Acetylierung der Oxynaphtoesäure 26
Oxydation der α-Chlornaphtoylbenzoesäure mit Kaliumpermanganat 27
α-Chlornaphtanthrachinon 27
β-Chlornaphtoylbenzoesäure 29
β-Chlor-nitro-naphtoylbenzoesäure 30
Oxydation der β-Chlornaphtoylbenzoesäure mit Kaliumpermanganat 31
Kohlensäureabspaltung vom Oxydationsprodukt 32
β-Chlornaphtanthrachinonsulfosäure 33
1.4-Brombenzoyl-o-benzoesäure 34
β-Bromanthrachinon 35
p-Bromtoluyl-o-benzoesäure 36
p-Brommethylanthrachinon 37
o-Bromtoluyl-o-benzoesäure 38
o-Brommethylanthrachinon 38
Kondensation von o- und p-Chlormethylanthrachinon mit Basen 40
p-Methyl-anilido-Anthrachinon 40
p-Methyl-p-toluido-Anthrachinon 41
Kondensation von 1.4-Chlormethylanthrachinon mit o-Phenylendiamin 42

Seite

Teil II: **Beiträge zur Konstitution des Anthranils.**

Einleitung 47
Kondensation von Anthranil mit Anilin 52
Molekulargewichtsbestimmung des Kondensationsproduktes . . 53
Acetylierung desselben 54
Kondensationsversuch von Methylanthroxan mit Anilin . . . 54
Erhitzen von Anthroxansäure mit Wasser im Bombenrohr auf 150° 55
Kontrollversuch durch Erhitzen von Anthranil auf 158—161° . 56
Umlagerung des Anthranils durch 39%ige Salzsäure 57
Zusammenfassung 58

I. Über die Friedel- und Crafts'sche Reaktion.

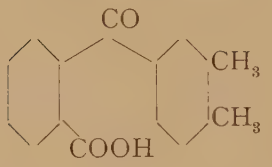
Einleitung.

G. Heller nnd K. Schülke[1]) haben gezeigt, dass bei der richtig geleiteten Friedel- und Crafts'schen Reaktion der Darstellung von o-Ketonsäuren genau ein Molekül Al_2Cl_6 auf ein Molekül Phtalsäureanhydrid verbraucht wird. Die Reaktion konnte in ihrem Verlauf verfolgt werden, und es zeigte sich, dass die Umsetzung in der Art vonstatten geht, dass die drei Komponenten, ein Molekül Phtalsäureanhydrid, ein Molekül Aluminiumchlorid und ein Molekül Kohlenwasserstoff, zunächst zu einem Additionsprodukt zusammentreten; gleichzeitig entweicht ein Molekül Salzsäure, und es bildet sich eine komplexe Verbindung, die durch Erhitzen mit Sodalösung in Tonerde und das Natriumsalz der Ketonsäure gespalten wird. Es gelingt so bei flüssigen Kohlenwasserstoffen einfacherer Art fast immer, quantitative, oder wenigstens sehr gute Ausbeuten zu erzielen. Anders liegt die Sache, wenn die Kohlenwasserstoffe bei gewöhnlicher Temperatur fest sind. In diesem Falle wählt man zwekmäßig statt der bisher benutzten Verdünnungsmittel, Schwefelkohlenstoff oder Petroläther, das Benzol. Es hat sich in allen Fällen gezeigt, daß, falls der zu kondensierende Kohlenwasserstoff überhaupt in Reaktion tritt, die Umsetzung stets leichter erfolgt, als mit dem Benzol selbst. Dies war namentlich beim Naphtalin der Fall.

Es wurden zunächst o- und p-Xylol mit Phtalsäureanhydrid kondensiert, einesteils um die Ausbeuten an diesen Substanzen festzustellen, die bereits von anderer Seite dargestellt wurden, andererseits um die aus den zugehörigen Dimethylanthrachinonen erhältlichen Anthrachinondikarbonsäuren auf ihr Verhalten gegen Metallbeizen zu prüfen.

[1]) Berl. Ber. **41,** 3627 (1908).

Orthoxyloyl-o-benzoesäure.[1])



Zur Darstellung der o-Ketonsäuren nach der Methode von G. Heller wurde der zu diesem Zweck konstruierte und von K. Schülke[2]) näher beschriebene Apparat benutzt, ein mit Kühler und Rührer versehener Rundkolben, der durch Schliffe zwischen Kolben und Kühler, außerdem durch einen Quecksilberverschluß gegen den Eintritt von Feuchtigkeit geschützt ist.

In den Kolben wurden 100,0 g o-Xylol und 25,0 g Phtalsäureanhydrid eingewogen, 50,0 g sublimiertes Aluminiumchlorid zugegeben und der Rührer durch eine Turbine in Bewegung gesetzt. Das Anhydrid und das Aluminiumchlorid gingen bald in Lösung, die Masse erwärmte sich, jedoch nicht über Handwärme, und nahm eine olivgrüne Färbung an. Zugleich begann eine lebhafte Entwicklung von Salzsäure, die in einer mit Natronlauge gefüllten Vorlage aufgefangen wurde. Nach zweistündigem Rühren ließ die Gasentwickelung nach, die Reaktion wurde durch Erwärmen im Ölbade unterstützt und zwar in der Art, daß zunächst auf 45°, dann stündlich um je fünf Grad höher bis auf 75° erwärmt wurde. Die Reaktionsmasse teilte sich dabei in zwei Schichten. Beim Erkalten bildete sich eine dunklere feste, kristallinische Schicht und eine darüberstehende, grünlich gefärbte, die das überschüssige o-Xylol

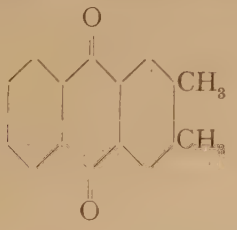
[1]) F. Mayer, Berl. Ber. **15,** 637 (1882); K. Elbs, Journ. f. prakt. Chem. **41,** 8 (1890); Limpricht, Lieb. Ann. **312,** 100 (1900).

[2]) K. Schülke, Inaug.-Diss., Leipzig 1909, S. 27.

enthielt. Der Kolbeninhalt wurde dann allmählich mit Wasser versetzt, wobei sich unter starker Wärmeentwickelung ein gelbliches Harz abschied, die ganze Masse in einen Kolben gefüllt, das überschüssige o-Xylol mit Wasserdampf abdestilliert und die wässrige Schicht nach dem Erkalten abfiltriert. Der im Kolben zurückbleibende feste, amorphe, gelblichweiße Kuchen wurde mit Sodalösung versetzt und mit Wasserdampf gekocht. Die Säure ging dabei in Lösung, während die Tonerde als flockiger Niederschlag zurückblieb, der abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen wurde. Das Filtrat lieferte beim Ansäuern mit Salzsäure die o-Xyloyl-o-benzoesäure in weißen Flocken, die beim Erwärmen auf dem Wasserbade aber bald kristallinisches Aussehen annahm und nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser bei 90° getrocknet wurde.

Die Ausbeute war theoretisch. Zur Reinigung wurde die Säure in überschüssigem Ammoniak gelöst, die Lösung filtriert und das sich daraus ausscheidende Ammonsalz mit Salzsäure zersetzt. Die aus Alkohol umkristallisierte Säure zeigte den Schmelzpunkt 167°.[1])

o-Dimethylanthrachinon.[2])



Zur Kondensation der o-Xyloyl-o-benzoesäure zu o-Dimethylanthrachinon wurde ein Teil Säure in acht Teilen Schwefelsäure mit 20%igem SO_3-Gehalt gelöst und zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die blutrote

[1]) F. Mayer, Berl. Ber. **15,** 637 (1882), Smp. 161,5°.

[2]) K. Elbs, Journ. f. prakt. Chem. **41,** 6 (1890).

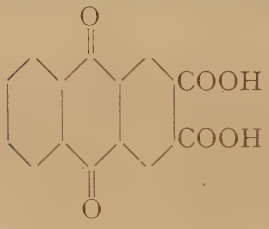
Farbe der Lösung blieb unverändert. Beim Eingießen der schwefelsauren Lösung in Wasser fiel das rohe o-Dimethylanthrachinon in fast farblosen Flocken aus, und die darüberstehende verdünnte Schwefelsäure war nur ganz schwach rot gefärbt. Das abgesogene Chinon wurde nochmals mit Wasser und verdünnter Natronlauge verrührt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen auf Ton und Umkristallisieren aus Xylol bildete es gelbliche Nadeln vom Smp. 205—206°.[1]) Die Ausbeute an reinem Chinon betrug 75—80 % der Theorie. Beim Behandeln mit Zinkstaub und wässrigem Alkali entstand eine blutrote Färbung.

Analyse:

0,1588 g Substanz gaben 0,4723 g CO_2 und 0,0752 g H_2O.

$C_{16}H_{12}O_2$: Ber. C 81,32 % H 5,12 %
Gef. C 81,12 % H 5,29 %.

Anthrachinon-o-dikarbonsäure.[2])



3,0 g o-Dimethylanthrachinon wurden im Bombenrohr mit 22,5 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,1) fünf Stunden lang auf 210—220° erhitzt. Die Dikarbonsäure schied sich im Rohr in gelben Nadeln aus, die mit Wasser gewaschen wurden. Die Ausbeute war quantitativ. Die rohe Säure löste sich vollkommen in Sodalösung, ebenso in Ammoniak mit schwach rötlicher Farbe, die beim Versetzen mit 50 %iger

[1]) K. Elbs, Journ. f. prakt. Chem. **41,** 6 (1890), Smp. 183°; H. Limpricht, Lieb. Ann. **312,** 103 (1900), Smp. 200°.

[2]) K. Elbs, Journ. f. prakt. Chem. **41,** 8 (1890).

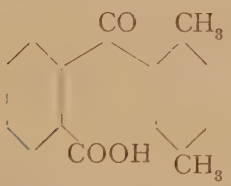
Essigsäure fast verschwand. Auch in Natriumacetatlösung und Alkohol war die Säure leicht löslich, schwer in heißem Toluol, Essigäther und Aceton. Aus heißem Eisessig, von dem sie ziemlich schwer aufgenommen wurde, ist die Säure in schwach gelb gefärbten Nadeln zu erhalten, deren Lösung in Alkalien dann farblos ist. Die Anthrachinon-o-dikarbonsäure war bei 340° noch nicht geschmolzen.

Analyse.

0,1746 g Substanz gaben 0,4137 g CO_2 und 0,0426 g H_2O.

$C_{16}H_8O_6$: Ber. C 64,85% H 2,72%
Gef. C 64,62% H 2,73%.

Paraxyloyl-o-benzoesäure.[1])



Die Darstellung der Paraxyloyl-o-benzoesäure erfolgte in der beschriebenen Art und mit den gleichen Gewichtsmengen. Die Reaktion bot keine neuen Erscheinungen, es resultierte nach dem Erwärmen auf 75° ein rötliches Reaktionsprodukt, auch die darüberstehende p-Xylolschicht war rötlich gefärbt. Die Säure fällt aus ihren Salzlösungen als flockige, bald schleimig werdende Masse aus, die beim Erwärmen auf dem Wasserbade geschmolzen blieb. Die Ausbeute war theoretisch.

Die Paraxyloyl-o-benzoesäure ist in Benzol, Eisessig, 50%iger Essigsäure und Äther leicht löslich. Aus Ligroin, in dem sie sehr schwer löslich ist, kristallisiert sie in büschelig vereinigten Nadeln. Die rohe Säure wurde zu-

[1]) F. Mayer, Berl. Ber. **15,** 638 (1882); K. Elbs, Journ. f. prakt. Chem. **41,** 27 (1890).

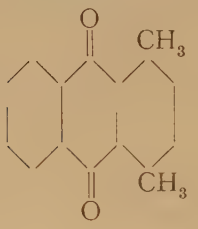
nächst mit 50%iger Essigsäure behandelt, darauf eine Probe aus Ligroin umkristallisiert. Die Säure sinterte bereits bei 115°, war aber erst bei 135° geschmolzen. Das Produkt schien nicht ganz einheitlich zu sein.

Analyse.

0,1530 g Substanz gaben 0,4238 g CO_2 nnd 0,0788 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_3$: Ber. C 75,56% H 5,54%
Gef. C 75,54% H 5,75%.

p-Dimethylanthrachinon.[1])



Die Überführung in p-Dimethylanthrachinon erfolgt ebenfalls glatt durch zweistündiges Erwärmen auf dem Wasserbade mit 20% SO_3-haltiger konzentrierter Schwefelsäure. Das Rohchinon scheidet sich beim Eingießen in Wasser als graugelber, amorpher Niederschlag ab. Durch fraktioniertes Umkristallisieren aus Benzol, in dem es leicht löslich ist, erhält man das p-Dimethylanthrachinon frei von Verunreinigungen, die sich zuerst aus der Benzollösung abscheiden und der Verunreinigung der p-Xyloyl-o-benzoesäure entsprachen. Nach dem Eindampfen des Filtrates kristallisierte das Chinon in gelben Nadeln, die in Alkohol schwer, in Xylol und Eisessig ziemlich leicht löslich waren und bei 140—141° schmolzen.[2]) Ausbeute 75% der Theorie.

---

[1]) Gresly, Lieb. Ann. **234,** 240 (1886); K. Elbs, Journ. f. prakt. Chem. **41,** 27 (1890).

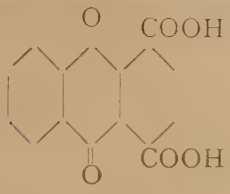
[2]) K. Elbs, Journ. f. prakt. Chem. **41,** 27 (1890). Smp. 118—119°.

Analyse.

0,1552 g Substanz gaben 0,4613 g CO_2 und 0,0716 g H_2O.

$C_{16}H_{12}O_2$: Ber. C 81,32% H 5,12%
Gef. C 81,05% H 5,16%.

Anthrachinon-p-dikarbonsäure.[1])



Als bestes Oxydationsmittel hat sich ebenso wie bei dem o-Dimethylanthrachinon verdünnte Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,1 erwiesen. Die entstandene p-Dikarbonsäure war aber nur zum Teil im Bombenrohr ausgeschieden, weshalb der Rohrinhalt zur Vertreibung der Salpetersäure unter öfterem Wasserzusatz auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft wurde. Es blieb eine gelb gefärbte Kristallkruste zurück, die sich in Sodalösung mit rötlicher, in Natronlauge mit stark roter Farbe löste. Beim Hinzufügen von 50%iger Essigsäure verschwand die Rotfärbung fast vollständig. Die rohe p-Dikarbonsäure wurde zur Reinigung in verdünnter Natronlauge gelöst, 50%ige Essigsäure hinzugefügt bis zum Verschwinden der roten Farbe, und nach $^1/_4$stündigem Stehen der entstandene Niederschlag, der stark gelb gefärbt war und mit Alkalien eine tiefrote Färbung gab, abfiltriert. Durch Ansäuern des Filtrats wurde die Säure ausgefällt und zur weiteren Reinigung aus Eisessig umkristallisiert. Die Anthrachinon-p-dikarbonsäure kristallisiert in mikroskopisch feinen, fast farblosen, nur schwach gelb gefärbten nadelförmigen Plättchen. Beim Ansäuern der heißen ammoniakalischen Lösung scheidet sich die Säure in deutlichen Kristallen aus. Die reine Substanz

[1]) K. Elbs, Journ. f. prakt. Chem. **41**, 29 (1890).

ist in Alkalien ohne Färbung löslich, in Alkohol ziemlich schwer, schwer in Eisessig und Aceton, leichter in Amylalkohol. Bei 300° war die Anthrachinon-p-dikarbonsäure noch nicht geschmolzen.

Analyse.

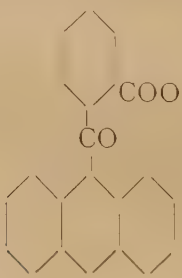
0,1600 g Substanz gaben 0,3789 g CO_2 und 0,0389 g H_2O.

$C_{16}H_8O_6$: Ber. C 64,85% H 2,72%.
Gef. C 64,58% H 2,71%.

Ausfärbung der o- und p-Anthrachinondikarbonsäure auf Metallbeizstreifen.

Um das Verhalten der Anthrachinon-o-dikarbonsäure (2.3) und der Anthrachinon-p-dikarbonsäure (1.4) gegen Beizen zu prüfen, wurden abgewogene Quantitäten ($2^1/_2$ %) in Alkohol gelöst, die Lösung in Wasser eingegossen und Scheurer-Metallbeizstreifen darin ausgefärbt. Da die Metallsalze der Säuren ungefärbt sind, so ist von einer eigentlichen Beizwirkung kaum zu reden; doch läßt sich deutlich konstatieren, daß einzelne Metallhydroxyde Substanz fixiert haben und eine geringe, wegen der Farblosigkeit oder sehr schwachen Färbung allerdings kaum hervortretende Zustandsänderung erfahren haben. So läßt sich bei der Färbung der 1.4-Säure konstatieren, daß Uran- und Kupferstreifen schwach sichtbar sind, während sie bei der 2.3-Säure ausgelöscht erscheinen. Andererseits ist hier der Cadmiumstreifen schwach sichtbar, bei der 1.4-Säure dagegen nicht.

Anthracylbenzoesäure.



Auch Anthracen wird am besten bei Gegenwart von Benzol zur Kondensation gebracht, doch hatten die früheren Versuche zu keinem kristallisierten Produkte geführt. Um den Kohlenwasserstoff mit dem Anhydrid und Aluminiumchlorid in glatter Weise in Reaktion zu bringen, wurde folgender Ansatz gewählt:

25,0 g Phtalsäureanhydrid,
45,0 g Anthracen (Smp. 213°),
50,0 g Aluminiumchlorid,
120,0 g Benzol.

Die Masse zeigte beim Erwärmen tiefviolette Farbe. Die Lösung des Natriumsalzes war blutrot gefärbt und lieferte beim Ansäuren einen braungelben, amorphen Niederschlag, der leicht in Aceton, Äther und Xylol, schwer in Eisessig und Alkohol löslich war. Die Säure schmolz auf dem Wasserbade; eine Veresterung führte zu keinem kristallisierbaren Körper. Es wurde nun versucht, ob ein Natrium- oder Kaliumsalz der Anthracylbenzoesäure zu erhalten wäre. Die Rohsäure war in verdünntem Alkali leicht löslich, im Überschuß des Alkalis jedoch nicht mehr und schied sich als schmierige, dunkelbraune Masse ab. Folgende Versuche wurden angestellt:

I. 1,0 g Säure wurde mit 2,0 g Wasser und 2,0 g Natronlauge (1 : 2) versetzt. Das Natronsalz fiel ölig aus und war durch Erwärmen nicht in Lösung zu bringen.

II. 1,0 g Säure wurde mit 2,0 g Wasser und 3,0 g Natronlauge ($1\,NaOH + 2\,H_2O$) verrührt. Das Alkalisalz war ebenfalls unlöslich.

III. 1,0 g Säure, 2,0 g Wasser und 2,0 g 50%ige Kalilauge lieferten ebenfalls ein unlösliches Salz.

IV. 1,0 g Säure wurde mit 2,0 g Wasser und 1,0 g 50%iger Kalilauge versetzt. Die Säure löste sich ziemlich leicht, die Lösung war klar.

Nach vierwöchentlichem Stehen hatten sich aus der Probe IV kleine Kristalle abgeschieden. Der Versuch wurde

nun mit größeren Mengen wiederholt, und die Säure warm gelöst. Beim Abkühlen schied sich das Kaliumsalz jetzt sofort kristallinisch ab. Es wurde abgesaugt und mit Kalilauge nachgewaschen, löste sich ziemlich leicht in heißem Wasser und kristallisierte daraus in glänzenden, hellgelben Blättchen, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurden. Aus der Lösung des umkristallisierten Salzes erhält man die reine Säure beim Ansäuern in Form eines zitronengelben, amorphen Niederschlages. Die vollkommen getrocknete Säure löste sich in Benzol, Eisessig, in Alkohol und Essigäther in der Wärme, schwer in Äther und kristallisierte aus Benzol in derben Prismen, die Kristallbenzol enthielten und an der Luft zu einem feinen gelben Pulver zerfielen, das nach dem Trocknen auf dem Wasserbade bei 242°—243° schmolz. Die Säure löste sich in Natriumkarbonatlösung leicht auf, beim Hinzufügen von etwas Natronlauge fiel aus der heißen Lösung das Natriumsalz in gelblichen, büschelig vereinigten Nädelchen aus.

Analyse.

0,1809 g Substanz gaben 0,5364 g CO_2 und 0,0733 g H_2O.

$C_{22}H_{14}O_3$: Ber. C 80,98 % H 4,29 %
Gef. C 80,86 % H 4,52 %.

Bei der Oxydation der reinen Anthracylbenzoesäure mit Chromsäure und Eisessig als Lösungsmittel, die bei Zimmertemperatur vorgenommen wurde, schieden sich nach kurzer Zeit feine, gelbliche Nadeln aus, die nach dem Auswaschen und Trocknen bei 276° schmolzen, also als Anthrachinon anzusprechen waren. Es folgt daraus, daß der Eintritt des Phtalsäurerestes am Mesokohlenstoff des Anthracens erfolgt ist.

In konzentrierter Schwefelsäure löste sich die Säure mit grüner Farbe. Eine Probe wurde einige Zeit im Wasserbade erhitzt und darauf mit Wasser versetzt. Es erfolgte aber keine Abscheidung eines Niederschlages, auch nicht nach dem Hinzufügen von Kochsalz oder Chlorkaliumlösung.

0,2 g der Säure wurden mit 3,0 g Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur verrührt, wobei sich die Säure erst blaugrün, dann grün färbte, und über Nacht stehen gelassen. Beim Verrühren trat sofort Geruch nach schwefliger Säure auf. Auf Zusatz von Wasser entstand ein gelblicher Niederschlag, der sich nicht mehr in Alkali löste. Nach dem Abfiltrieren, nochmaligem Aussüßen mit verdünnter Natronlauge und Wasser, löste sich die Substanz in Benzol und kristallisierte daraus in mikroskopischen Plättchen vom Smp. 210° bis 211°. Eine Mischprobe mit reinem Anthracen sinterte bei 211° und schmolz bei 213°.

Kondensationsversuche mit Essigsäureanhydrid und Phosphorpentoxyd verliefen resultatlos. Mit Phosphorpentoxyd färbt sich die Anthracylbenzoesäure dunkelgrün, beim Erwärmen schwärzt sie sich.

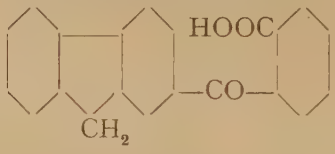
Phenanthrylbenzoesäure.

Das Phtalsäureanhydrid reagiert wohl bei Benzolzusatz mit Phenanthren, auch ist die Ausbeute an Säure recht gut, aber bei Verwendung von absolut chemisch reinem Phenanthren war es nicht möglich, die Säure kristallinisch zu erhalten. Weniger reine Handelsphenanthrene gaben kristallinische Säuren, wie mehr oder minder größere Ausbeuten, aber es zeigte sich, daß in diesem Falle das beigemengte Fluoren Veranlassung für die Entstehung des kristallisierten Produktes gewesen war, wie sich durch Vergleich mit der nochmals dargestellten Fluorenoylbenzoesäure zeigte.

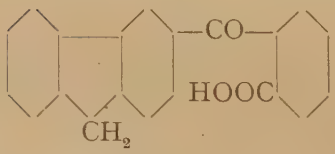
Zur Gewinnung der Phenanthrylbenzoesäure wurden 22,5 g Phenanthren (es wurde chemisch reines Phenanthren vom Smp. 100°, welches durch das Pikrat noch besonders gereinigt war, verwandt), 12,5 g Phtalsäureanhydrid, 25,0 g Aluminiumchlorid und 35,0 g Benzol in den Kolben eingewogen. Die Masse färbte sich zunächst gelb, dann dunkler und nach dem Erhitzen auf 75° war der Kolbeninhalt schwarzbraun gefärbt. Die zähflüssige Masse gab mit Wasser

ein gelbes Öl, das beim Erkalten fest wurde. Die Lösung der Säure in Soda war gelb und zeigte grüne Fluoreszenz. Beim Ansäuern der Natronsalzlösung mit Salzsäure in der Kälte, fiel ein gelblichweißer Niederschlag aus. Die Säure löste sich leicht in Eisessig, Benzol, Aceton, Chloroform, Essigäther und Alkohol, schwer in Ligroin. In überschüssigem Alkali ist sie schwer löslich, auch das Barium- und Calciumsalz ist unlöslich. In Äther löste sich nur ein Teil, während ein anderer ungelöst blieb. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb eine schmierige, grüne Harzmasse. Die in Äther unlösliche, schwach gelbliche Flocken bildende Säure konnte nicht kristallinisch erhalten werden. Auch Veresterungsversuche führten zu keinem charakterisierbaren Körper.

o-Fluorenoylbenzoesäure.[1])



oder



28,0 g Phtalsäureanhydrid
45,0 g Fluoren (Fp. 112°—113°; Pikrat 79°—80°)
50,0 g Aluminiumchlorid
70,0 g Benzol

wurden in der üblichen Weise kondensiert. Beim Rühren färbte sich das Reaktionsprodukt allmählich dunkelrotbraun und es schied sich ein Niederschlag darin aus. Nach zwei- bis dreistündigem Rühren erstarrte die Masse fast vollständig

[1]) G. Goldschmiedt u. A. Lipschitz, Berl. Ber. **36,** 4034 (1903).

bis auf wenig darüberstehendes Benzol. Der Kolbeninhalt verflüssigte sich auch nicht mehr beim Erwärmen, sodaß die Reaktion als beendet betrachtet wurde, zumal auch keine Salzsäureentwickelung mehr zu beobachten war. Auf Zusatz von Wasser bildete sich eine weiße, bröckelige Masse, die in der beschriebenen Art aufgearbeitet wurde. Das feste Aluminiumsalz der Säure gab beim Kochen mit Soda eine farblose Lösung, aus der die Fluorenoylbenzoesäure beim Ansäuern fast farblos ausfiel. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbade sinterte das Rohprodukt bei 219° und schmolz bei 225°, war also fast rein. Zur Reinigung wurde die Säure in das Natriumsalz verwandelt, das farblose Blättchen bildet, und die Säure aus der Salzlösung wieder gefällt. Durch Umkristallisieren aus Eisessig oder verdünntem Alkohol erhält man die o-Fluorenoylbenzoesäure in farblosen Nädelchen, die bei 220° sintern und bei 227°—228° schmelzen. Die Lösung der Säure in konzentrierter Schwefelsäure war blaurot gefärbt. Die Ausbeute war quantitativ.

α-Chlornaphtoylbenzoesäure.

Als flüssiger Kohlenwasserstoff wurde ferner α-Chlornaphtalin (100,0) in der bekannten Weise mit dem Anhydrid (40,0 g) und Aluminiumchlorid (80,0 g) in Reaktion gebracht. Das Gemisch färbt sich bräunlichrot, dann dunkler, wird allmählich zähflüssig und beim Erwärmen fest, sodaß der Rührer stillsteht. Die Reaktion wurde dann unterbrochen, die feste, schwarzbraune Masse schied auf Wasserzusatz ein rotgelbes Öl ab, das sorgfältig vom überschüssigen α-Chlornaphtalin durch Wasserdampfdestillation getrennt wurde. Die Lösung der Säure in Natriumkarbonat war dunkelrot gefärbt und die Säure fiel beim Ansäuern mit Salzsäure als rötlichweißer, amorpher Niederschlag aus, der aber beim Erwärmen auf dem Wasserbade schmolz. Die Ausbeute betrug 60% der Theorie.

Ein zweiter Versuch, die α-Chlornaphtoylbenzoesäure

darzustellen, wurde mit denselben Mengen, aber außerdem mit einem Zusatz von Benzol wiederholt (auf 1 Mol. Anhydrid $1^1/_2$ Mol. α-Chlornaphtalin und $1^1/_2$ Mol. Benzol). Die Reaktionsmasse blieb länger flüssig und konnte bis zum Schluß gerührt werden. Die Ausbeute war um $10\,\%$ gegestiegen, doch enthielt die Substanz, wie sich bei der Reinigung zeigte, geringe Mengen Benzoyl-o-benzoesäure. Die rote Lösung der Chlornaphtoylbenzoesäure in Natriumkarbonat kocht man zweckmäßig mit Tierkohle, wodurch die Farbe fast vollständig verschwindet. Die dann gefällte Säure war fast farblos, nur schwach gelb gefärbt, löste sich leicht in Benzol, Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, Essigäther und $50\,\%$iger Essigsäure, schwer in Ligroin. Von verdünntem Alkali wurde sie leicht aufgenommen, in konzentriertem Alkali war die Säure unlöslich. Aus einer mit Ligroin bis zur Trübung versetzten Lösung in Benzol kristallisierten nach längerem Stehen feine mikroskopische Nadeln aus. Die Hauptmenge der Säure wurde mit Benzol in der Kälte verrieben, die gefärbte Benzollösung abfiltriert und die Säure aus viel Benzol, worin sie jetzt ziemlich schwer löslich war, umkristallisiert. Die α-Chlornaphtoylbenzoesäure kristallisiert in farblosen, gut ausgebildeten und büschelig vereinigten Nadeln mit $^1/_2$ Molekül Benzol. Die Substanz zeigte unscharfen Schmelzpunkt, weil das Benzol erst kurz vor dem Schmelzen entweicht. Nach längerem Trocknen bei höherer Temperatur schmilzt die Säure bei 172^0—174^0. Die reine Säure ist in Alkohol, Aceton, Xylol und Äther leicht löslich, in Benzol schwer, sehr schwer in Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff.

Analysen.

0,1701 g Substanz gaben 0,4320 g CO_2 und 0,0487 g H_2O.

$C_{18}H_{11}O_3Cl$: Ber. C $69{,}55\,\%$ H $3{,}57\,\%$.
Gef. C $69{,}27\,\%$ H $3{,}21\,\%$.

Cl-Analysen nach Pringsheim:[1])

I. 0,2088 g Substanz gaben 0,0952 g AgCl.
II. 0,1585 g Substanz gaben 0,0750 g AgCl.

$C_{18}H_{11}O_3Cl$: Ber. Cl 11,41%.
Gef. Cl 11,28% 11,70%.

Benzol-Bestimmung der lufttrocknen Substanz.

0,5875 g Substanz verloren 0,0675 g Benzol
0,7243 g „ „ 0,0778 g „

$C_{18}H_{11}O_3Cl + {}^1/_2C_6H_6$: Ber. Benzol 11,10%.
Gef. Benzol 11,49% 10,74%.

Über die Konstitution der Säure läßt sich nichts aussagen. Es gelang nicht durch die nachfolgend beschriebenen Umsetzungen zu entscheiden, welche der sieben möglichen Verbindungen vorlag.

Kalischmelze der α-Chlornaphtoylbenzoesäure.

2,0 g der Säure wurden mit 2,0 g Wasser im Silbertiegel verrührt und allmählich 10,0 g Kaliumhydroxyd zugefügt, dann zunächst auf dem Wasserbade erwärmt, später über freier Flamme. Während zuerst eine wässrige und eine zähe Schicht bestand, wurde bei 250°—255° die Schmelze gleichförmig und bei längerem Erwärmen durch Ausscheidung des neugebildeten Kaliumsalzes breiig. Die Schmelze wurde nach dem Erkalten in Wasser gelöst und über Nacht stehen gelassen, wobei sich geringe gelbbraune Verunreinigungen abschieden, die über Glaswolle abfiltriert werden konnten. Aus dem Filtrat schied sich beim Ansäuern mit Salzsäure zunächst ein grünliches Öl ab, das nach Phenol und Benzoesäure roch und sofort abfiltriert wurde. Bei weiterem Zusatz von Salzsäure kristallisierte ein gelber Niederschlag aus, der aus mikroskopisch feinen, büschelig vereinigten Nädelchen bestand. Beim Kochen verschwand der Geruch

[1]) Berl. Ber. **41**, 4267 (1908).

nach Benzoesäure. Die Nädelchen lösten sich leicht in Äther, auf Zusatz von Ligroin und Verdampfen des Äthers kristallisierten gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 183—184° aus. Die Säure löste sich in Alkohol sehr leicht in der Kälte, ebenso in Äther, schwieriger in heißem Wasser, sehr schwer in Ligroin und Chloroform. Sie schmolz unter Zersetzung und Gasentwickelung und war chlorfrei. Mit Eisenchlorid gab die Substanz einen schokoladenfarbigen Niederschlag und ist vermutlich eine Oxynaphtoesäure. Die Schmelze mußte verschiedene Male wiederholt werden, um genügend Analysenmaterial zu bekommen. Die nicht stimmende Analyse konnte aus Substanzmangel nicht wiederholt werden.[1])

Analyse:

0,1525 g Substanz gaben 0,3764 g CO_2 und 0,0519 g H_2O.

$C_{11}H_8O_3$: Ber. C 70,21 % H 4,25 %
Gef. C 67,32 % H 3,84 %.

Zur weiteren Charakterisierung wurde folgender Versuch angestellt.

Acetylierung der Oxynaphtoesäure.

0,2 g Oxynaphtoesäure wurden mit 2,0 g Essigsäureanhydrid und 0,2 g Natriumacetat eine halbe Stunde unter Rückfluß erhitzt und darauf Wasser hinzugefügt, bis das Anhydrid in Lösung gegangen war. Beim Stehen schieden sich farblose Nadeln ab. Die Acetoxynaphtoesäure gibt mit Eisenchlorid keine Färbung, kristallisiert aus Toluol in verwachsenen Nadeln und schmilzt ohne Färbung und ohne Zersetzung bei 178—179° nach vorherigem Sintern.

Analyse:

0,0959 g Substanz gaben 0,2342 g CO_2 und 0,0401 g H_2O.

$C_{13}H_{10}O_4$: Ber. C 67,80 % H 4,38 %
Gef. C 66,61 % H 4,67 %.

[1]) Sie ist verschieden von der bei 185—186° schmelzenden 1.2-Oxynaphtoesäure.

Oxydation der α-Chlornaphtoylbenzoesäure.

Die α-Chlornaphtoylbenzoesäure wurde in Alkali gelöst und so lange 10 %ige Kaliumpermanganatlösung zugegeben, bis die violette Färbung eine viertel Stunde lang beim Erhitzen auf dem Wasserbade beständig blieb. Die violette Lösung wurde darauf mit Alkohol entfärbt und vom Braunstein abgesaugt. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure schied sich bei längerem Stehen eine geringe Menge farbloser, kristallinischer Körnchen aus, die sehr schwer in Wasser, Aceton und anderen Lösungsmitteln löslich waren, allmählich aber in sechseckigen Plättchen auskristallisierten. Die Substanz wurde mit Aceton ausgekocht, war chlorhaltig und schmolz bei 253—254° unter schwacher Gasentwicklung.

Analyse:

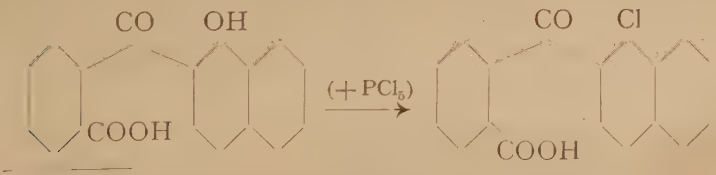
0,1500 g Substanz gaben 0,3138 g CO_2 und 0,0420 g H_2O.

$C_{15}H_9O_5Cl + {}^1/_2\,H_2O$: Ber. C 57,41 % H 3,21 %
Gef. C 57,05 % H 3,13 %.

Es ist demnach eine Karboxylgruppe abgespalten und es liegt eine Chlor-mono-karboxy-benzoylbenzoesäure vor.

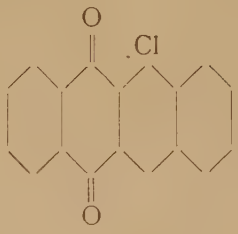
α-Chlornaphtanthrachinon.

Von den fünf theoretisch möglichen α-Chlornaphtanthrachinonen sind zwei bekannt. S. Shrowder Pickles und Ch. Weizmann[1]) haben eine Chlornaphtoyl-o-benzoesäure beschrieben, die aus Oxynaphtoyl-o-benzoesäure durch Behandeln mit PCl_5 entsteht:



[1]) Proced. Chem. Soc. **20**, 230 (1904).

Durch Kondensation derselben mittels konzentrierter Schwefelsäure stellten sie ein Chlornaphtacenchinon dar von der Formel



(Die Originalliteratur war leider nicht zugänglich.) Nicht ohne weiteres verständlich ist es, daß nach den Angaben von J. Qiller Orchardson und Ch. Weizmann[1]) ein isomeres Chlornaphtacenchinon vom Schmelzpunkt 254° entstehen soll, wenn man 40,0 g 1. Hydroxynaphtoylbenzoesäure mit 200,0 g Benzol und 80,0 g PCl_5 erhitzt.

Die α-Chlornaphtoylbenzoesäure läßt sich schon bei niedriger Temperatur zu α-Chlornaphtanthrachinon kondensieren. Bei gewöhnlicher Temperatur wird sie von der zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure nicht verändert. Nach sechsstündigem Erwärmen auf 45—50° war ein großer Teil noch unverändert. Die Kondensation wird aber vollständig, wenn man ein Teil Säure mit der zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure sechs Stunden lang auf 60—70° erwärmt. Beim Eingießen der violett gefärbten Lösung in Wasser scheidet sich das Chinon als amorpher, gelblichgrüner Niederschlag aus, der mit Natronlauge und Wasser verrieben und getrocknet wurde. Das α-Chlornaphtanthrachinon löste sich leicht in Benzol, Eisessig, Alkohol, Ligroin, Aceton, auch in verdünnter Essigsäure und kristallisiert aus Eisessig in stark gelben Nadeln vom Smp. 180,5—181,5°.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **89**, 115 (1906).

Cl-Analyse.[1])

I. 0,1971 g Substanz gaben 0,1002 g AgCl
II. 0,1576 g „ „ 0,0767 g AgCl.

$C_{18}H_9O_2Cl$: Ber. Cl 12,12%; Gef. Cl 12,57%, 12,04%.

Versuche, die α-Chlornaphtoylbenzoesäure und das α-Chlornaphtanthrachinon zu nitrieren, führten zu nicht einheitlichen Verbindungen.

β-Chlornaphtoyl-o-benzoesäure.

Auch hier gelang es bei der großen Zahl der möglichen Isomeren nicht die Konstitution der Säure zu ermitteln. Die Kondensation wurde ebenfalls mit Benzol ausgeführt. Die Mengenverhältnisse waren folgende:

62,0 Phtalsäureanhydrid,
102,0 β-Chlornaphtalin,
124,0 Aluminiumchlorid und
143,0 Benzol.

Das Anhydrid und Aluminiumchlorid lösten sich bald, und die anfangs sehr lebhafte Gasentwickelung hörte nach einer halben Stunde auf. Nach allmählichem Erwärmen auf 75° hatte sich eine braunschwarze, zähflüssige Reaktionsmasse gebildet, die mit Wasser ein braunes Öl lieferte. Die Säure fiel aus der Sodalösung amorph und schwach rötlich gefärbt aus und erweichte bei Handwärme. Sie löste sich ziemlich leicht in Benzol, Toluol, verdünntem Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwer in Ligroin und kristallisierte aus den Proben in sechseckigen Plättchen. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig war die Verbindung in Benzol schwer löslich und kristallisierte in derben, stark lichtbrechenden Kristallkörnern mit vielen Flächen. Die reine Säure ist in heißem Alkohol und Aceton ziemlich leicht löslich, schwer in Benzol, Chloroform, 50%iger Essigsäure

[1]) Nach Pringsheim, loc. cit.

und Xylol, sehr schwer in Ligroin. Nach häufigem Umkristallisieren schmilzt die β-Chlornaphtoylbenzoesäure bei 226—227°. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug durchschnittlich 93% der Theorie.

Analysen.

0,1563 g Substanz gaben 0,4212 g CO_2 und 0,0549 g H_2O.

$C_{18}H_{11}O_3Cl$: Ber. C 69,55% H 3,57%
Gef. C 70,00% H 3,92%.

Cl-Analyse.[1])

0,2029 g Substanz gaben 0,0932 g AgCl.

$C_{18}H_{11}O_3Cl$: Ber. Cl 11,42%
Gef. Cl 11,36%.

Bei der Kalischmelze zersetzte sich die β-Chlornaphtoylbenzoesäure schon gegen 200° unter Abspaltung von β-Chlornaphtalin. Aus der dunkel gefärbten Schmelze konnte nur Phtalsäure isoliert werden.

β-Chlor-nitro-naphtoylbenzoesäure.

0,5 g β-Chlornaphtoylbenzoesäure wurden in 5,0 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst, und unter Eiskühlung die berechnete Menge Nitriersäure langsam zugefügt. Die zuerst blaurote und undurchsichtige Lösung wurde heller und färbte sich kirschrot. Nach dem Stehen über Nacht schied sich auf Wasserzusatz eine rötliche Substanz ab, die mit Wasser gewaschen und dann getrocknet wurde. Die Nitrosäure war in Benzol, Toluol, Äther, Xylol und Schwefelkohlenstoff schwer löslich, leichter in Eisessig und absolutem Alkohol, leicht in Aceton in der Wärme. Aus absolutem Alkohol kristallisiert die Verbindung in farblosen, büschelig vereinigten Nadeln, die sich bei 240° dunkel färben und bei 257,5°—258,5° unter Gasentwickelung schmelzen.

[1]) Nach Pringsheim, loc. cit.

Analysen.

0,1509 g Substanz gaben 0,0594 g AgCl[1])

$C_{18}H_{10}O_5NCl$: Ber. Cl 9,97 %
Gef. Cl 9,73 %.

0,1543 g Substanz gaben 5,5 ccm N (751 mm, 20°)

$C_{18}H_{10}O_5NCl$: Ber. N 3,95 %
Gef. N 4,10 %.

Oxydation der β-Chlornaphtoylbenzoesäure.

Zu der in Alkali gelösten β-Chlornaphtoylbenzoesäure gibt man unter Erwärmen auf dem Wasserbade so lange Kaliumpermanganatlösung, bis die Rotfärbung mindestens eine Viertelstunde beständig bleibt. Nach dem Entfärben der Lösung mit Alkohol saugt man den Braunstein ab und säuert das Filtrat mit Salzsäure an. Nach längerem Stehen kristallisiert die neue Säure allmählich in feinen, farblosen Kristallkörnchen aus, die chlorhaltig sind. Die Mutterlauge enthält reichliche Mengen Phtalsäure, die beim Eindampfen auskristallisiert. Das Oxydationsprodukt ist in Alkalien und Alkohol leicht in der Kälte löslich, in Aceton, Methylalkohol und 50 %iger Essigsäure leicht löslich in der Wärme, schwer in Benzol, Chloroform und Xylol. Man reinigt die Verbindung durch Umkristallisieren aus Xylol, dann aus Aceton, dem bis zur Trübung Wasser zugesetzt wird; sie bildet rhombische Blättchen, die ein Molekül Kristallwasser enthalten und bei 240° unter Gasentwickelung schmelzen.

Analyse.

0,1348 g Substanz gaben 0,2755 g CO_2 und 0,0379 g H_2O.

$C_{15}H_9O_5Cl + H_2O$: Ber. C 55,80 % H 3,41 %
Gef. C 55,74 % H 3,14 %.

Auch hier ist eine Chlor-mono-karboxybenzoylbenzoesäure entstanden.

[1]) Nach Pringsheim, loc. cit.

Kohlensäureabspaltung vom Oxydationsprodukt.

Die durch Oxydation mit Permanganat gewonnene Säure wurde in einem Reagenzrohr im Paraffinbade längere Zeit auf 245° erhitzt, bis die Kohlensäureentwickelung aufgehört hatte. Die Temperatur wurde dann noch um zehn Grad erhöht, und der beim Erkalten kristallinisch erstarrende Rückstand mit Sodalösung gekocht, worin der größte Teil unlöslich war. Nach dem Abfiltrieren, Waschen mit Wasser und Trocknen löste sich die Substanz ziemlich schwer in heißem Toluol, etwas leichter in Eisessig, sehr schwer in absolutem Alkohol und Aceton, leicht in Benzoesäureester und Pyridin. Aus Benzoesäureester kristallisiert die Verbindung in feinen Kristallkörnern, die mit Äther gewaschen bei 290°—292° schmelzen.

β-Chlornaphtanthrachinon.

Hier sind nur vier Verbindungen theoretisch möglich, von denen noch keine bekannt ist.

Die β-Chlornaphtoylbenzoesäure kondensiert sich zu β-Chlornaphtanthrachinon ebenfalls schon durch sechsstündiges Erwärmen mit der zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure auf 60°—70°. Beim Eingießen der dunkelroten Säurelösung in Wasser fiel das Chinon in gelben, amorphen Flocken aus, die nochmals mit verdünnter Natronlauge ausgesüßt und mit Wasser gewaschen wurden. Die Ausbeute betrug durchschnittlich 81 % der Theorie. Das β-Chlornaphtanthrachinon ist in Benzol und Eisessig ziemlich schwer löslich und kristallisiert aus letzterem Lösungsmittel in dünnen zollangen und stark gelb gefärbten Nadeln vom Smp. 233°—234°.

Analysen.

0,1986 g Substanz gaben 0,0974 g AgCl[1])

$C_{18}H_9O_2Cl$: Ber. Cl 12,12 %
Gef. Cl 13,13 %.

[1]) Nach Pringsheim, loc. cit.

0,1624 g Substanz gaben 0,4383 g CO_2 und 0,0442 g H_2O.

$C_{18}H_9O_2Cl$: Ber. C 73,84 % H 3,10 %
Gef. C 73,62 % H 3,04 %.

Die Nitrierungsversuche ergaben kein einheitliches Produkt.

Kalischmelze des β-Chlornaphtanthrachinons.

In einem Silbertiegel wurden 1,5 g β-Clornaphtanthrachinon und 3,0 g Wasser mit 15,0 g Kaliumhydroxyd zunächst auf dem Wasserbade, dann über freier Flamme erwärmt. Die Schmelze färbte sich bei 140° dunkel, dann tief dunkelrot. Eine Probe löste sich in Wasser mit dunkelroter Farbe, die aber beim Schütteln an der Luft verblaßte. Beim Auflösen der erkalteten Schmelze in Wasser zeigte es sich, daß der größte Teil des β-Chlornaphtanthrachinons unverändert geblieben war. Die tiefrote Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, der sich hierbei abscheidende bräunliche Niederschlag abfiltriert, in absolutem Alkohol gelöst und mit Wasser wieder gefällt. Die braunrote Substanz löste sich in Toluol schwer mit grüner Fluoreszenz, leicht in heißem Eisessig, Aceton, Alkohol und warmem Essigäther. Die alkalische Lösung war tiefviolett gefärbt, verblaßte aber beim Schütteln mit Luft. Die Verbindung konnte nicht kristallinisch erhalten werden.

β-Chlornaphtanthrachinonsulfosäure.

Ein Teil β-Chlornaphtanthrachinon wurde mit sechs Teilen 18 % SO_3-haltiger konzentrierter Schwefelsäure eine viertel Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die anfangs dunkelrote Farbe der Lösung geht dabei in eine blauviolette über. Gießt man die Lösung in wenig Wasser, so scheidet sich die Sulfosäure als orangefarbener Niederschlag ab, der sich beim Erwärmen löst, beim Erkalten in einheitlichen Nadeln auskristallisiert und in Salzsäure und Äther unlöslich

ist. Wegen der leichten Löslichkeit der Sulfosäure wurde das Natriumsalz derselben, durch Zusatz von Natriumacetat zu der wässerigen Lösung der Säure, dargestellt. Das Natriumsalz scheidet sich in gelblichen Flocken ab, ist in Wasser leicht löslich und kristallisiert aus Eisessig in gelbbräunlichen Nadeln.

Analysen.

0,2140 g Substanz gaben 0,1203 g $BaSO_4$.

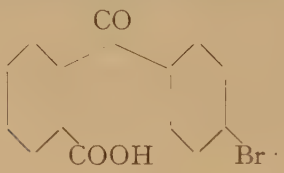
$C_{18}H_8O_5ClSNa$: Ber. S 8,12 %
Gef. S 7,69 %.

0,1039 g Substanz gaben 0,0178 g Na_2SO_4.

Ber. Na 5,84 %
Gef. Na 5,55 %.

Die Schmelze der β-Chlornaphtanthrachinonsulfosäure mit Kaliumhydroxyd färbte sich auch rot, lieferte aber ebenfalls keine kristallinische Verbindung.

1.4-Brombenzoyl-o-benzoesäure.



Die Darstellung der Säure verläuft quantitativ in bezug auf das angewandte Phtalsäureanhydrid, wenn man einen größeren Überschuß, mindestens $1^1/_2$ Molekül des Kohlenwasserstoffs anwendet. Das Reaktionsprodukt ist tief dunkelrot gefärbt, erstarrt beim Erkalten und liefert mit Wasser eine feste, krümelige weiße Masse. Die Aluminiumverbindung wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet und die Brombenzoyl-o-benzoesäure durch Ansäuern der Sodalösung als farbloses Öl erhalten, das aber beim Erwärmen auf dem Wasserbade sofort zu einem

kristallinischen Pulver zerfiel. Die rohe Säure schmolz bei 169—170° und war in Alkohol und Essigäther leicht löslich, ebenso in heißer 50 %iger Essigsäure und Benzol, sehr schwer löslich in Ligroin. Aus Benzol umkristallisiert schmolz sie bei 170—171°. Das Ammonsalz kristallisiert aus überschüssigem Ammoniak leicht in feinen, farblosen Nadeln.

Analysen:

0,1965 g Substanz gaben 0,3964 g CO_2 und 0,0562 g H_2O.

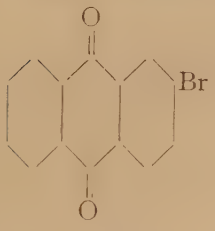
$C_{14}H_9O_3Br$: Ber. C 55,07 % H 2,97 %
Gef. C 55,02 % H 3,19 %.

Br-Analyse:[1])

0,1779 g Substanz gaben 0,1112 g AgBr.

Ber. Br 26,21 %
Gef. Br 26,60 %.

β-Bromanthrachinon.[2])



Die 1.4-Brombenzoyl-o-benzoesäure läßt sich glatt in β-Bromanthrachinon überführen, wenn man einen Teil Säure mit 8 Teilen 20 %igen Oleums eine und eine halbe Stunde im Ölbade auf 120° erwärmt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade bleibt immer eine größere Menge der Säure unverändert. Die dunkelgelbe Lösung färbt sich mehr rötlich und liefert beim Eingießen in Wasser das β-Brom-

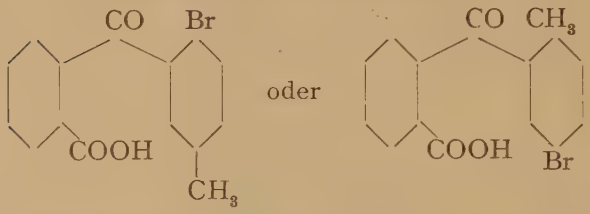
[1]) Nach Pringsheim, loc. cit.

[2]) Graebe u. Liebermann, Lieb. Ann. Spl. 7, 290, Fp. 187°.

anthrachinon als schwach gelblichen Niederschlag. Die verdünnte Schwefelsäure war fast farblos. Aus 5,0 g Säure wurden 4,3 g Chinon erhalten = 91 % der Thorie.

Das β-Bromanthrachinon löste sich sehr schwer in Alkohol, wenig in kaltem Benzol, leichter in heißem Eisessig und kristallisierte daraus in feinen, hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 207°.[1])

p-Bromtoluyl-o-benzoesäure.



Zur Darstellung der Säure wurden 50,0 g p-Bromtoluol, 35,0 g Phtalsäureanhydrid und 70,0 g Aluminiumchlorid im Rührapparat in Reaktion gebracht. Die Gasentwicklung trat aber erst ein, als die Reaktion durch Erwärmen im Ölbade auf 55° unterstützt wurde. Nach mehrstündigem Rühren bei dieser Temperatur hatte sich eine dunkelrote, zähe Masse gebildet, die bei weiterem Erwärmen auf 75° fest wurde, sodaß der Rührer stillstand. Die Reaktion wurde unterbrochen, der Kolbeninhalt mit Wasser versetzt und das entstandene weiße Öl in bekannter Weise aufgearbeitet. Die p-Bromtoluyl-o-benzoesäure fällt beim Ansäuern der heißen Natriumlösung kristallinisch und farblos aus und ist in Wasser nicht ganz unlöslich. Unter den angegebenen Versuchsbedingungen ließ sich eine Ausbeute von 75 % der Theorie erzielen. In verdünntem Alkohol und 50 %iger Essigsäure war die Säure leicht in der Wärme löslich, in Chloroform schon in der Kälte, leicht in heißem Benzol, Äther und Aceton, schwer in Ligroin. Aus Benzol

[1]) F. Kaufler, Berl. Ber. **37**, 61 (1904), Smp. 204—205°.

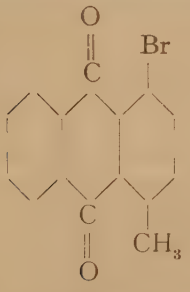
kristallisiert die Verbindung in Nadeln mit Kristallbenzol. Ganz rein wurde sie durch mehrmaliges Umkristallisieren aus der zehnfachen Menge Eisessig erhalten und schmolz dann bei 183—184°. Aus der Lösung der Säure in überschüssigem Ammoniak kristallisiert das Ammoniumsalz in farblosen Blättchen.

Analyse:

0,1514 g Substanz gaben 0,3119 g CO_2 und 0,0499 g H_2O.

$C_{15}H_{11}O_3Br$: Ber. C 56,41 % H 3,47 %
Gef. C 56,19 % H 3,68 %.

p-Brommethylanthrachinon.



Die Kondensation der Säure gelingt glatt durch Eintragen der Säure in die achtfache Menge 20 % SO_3-haltiger Schwefelsäure und ein- bis zweistündiges Erhitzen auf dem Wasserbade. Beim Eingießen in Wasser resultiert die Verbindung als schwach gelbes Produkt. Ausbeute 85 % der Theorie. Das p-Brommethylanthrachinon ist in heißem Eisessig leicht löslich, schwerer in Alkohol und Aceton, in Chloroform leicht in der Kälte, sehr schwer löslich in Äther und Ligroin. Aus Eisessig und Alkohol kristallisiert die Substanz in langen, prismatischen Nadeln. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol, dem etwas Ligroin zugesetzt wird, erhält man die reine Verbindung vom Schmelzpunkt 219°—220°. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie mit rötlichgelber Farbe aufgenommen.

Analyse.

0,1668 g Substanz gaben 0,3653 g CO_2 und 0,0497 g H_2O.

$C_{15}H_9O_2Br$: Ber. C 59,79% H 3,01%
Gef. C 59,73% H 3,33%.

o-Bromtoluyl-o-benzoesäure.

Der Ansatz entsprach dem bei der Kondensation des p-Bromtoluols angewandten. Auch hier mußte die Reaktion durch Erwärmen auf 60° eingeleitet werden, zumal der Kohlenwasserstoff bis 28,5° fest ist. Die Masse färbte sich dunkelrot und erstarrte allmählich. Mit Wasser bildete sich ein weißes, bald fest werdendes Öl. Die Säure fällt aus der alkalischen Lösung als Öl aus, das aber beim Erwärmen bald kristallinisch wird. Die Verbindung wurde zunächst in Aceton gelöst, die Lösung von geringen unlöslichen Verunreinigungen abfiltriert und mit Wasser versetzt, und die daraus gefällte Säure mehrmals aus 50%iger Essigsäure, später aus Äther, dem Ligroin zugesetzt wurde, umkristallisiert. Sie bildet feine, farblose Nadeln vom Smp. 186—187°. In heißem Alkohol, Äther, Benzol und Aceton ist die o-Bromtoluyl-o-benzoesäure leicht löslich, in Chloroform in der Kälte, und sehr schwer in Ligroin löslich.

Analyse.

0,1827 g Substanz gaben 0,3770 g CO_2 und 0,0594 g H_2O.

$C_{15}H_{11}O_3Br$: Ber. C 56,41% H 3,47%
Gef. C 56,28% H 3,63%.

o-Brommethylanthrachinon.

Durch einstündiges Erwärmen der Säure mit der achtfachen Menge 20%igen Oleums erfolgt die Kondensation fast vollständig. Die braungelbe Farbe der Lösung geht dabei in rot über. Das etwas bräunlich gefärbte Rohprodukt wird beim Verreiben mit verdünntem Alkali gelblich-

grün. Aus Eisessig umkristallisiert schmilzt die Substanz bei 221—222° und kristallisiert in langen schwach grünlichgelben Nadeln. In Ligroin und Äther ist das o-Brommethylanthrachinon sehr schwer löslich, leichter in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Alkohol in der Wärme.

Analyse.

0,1694 g Substanz gaben 0,3700 g CO_2 und 0,0498 g H_2O.

$C_{15}H_9O_2Br$: Ber. C 59,79% H 3,01%
Gef. C 59,57% H 3,29%.

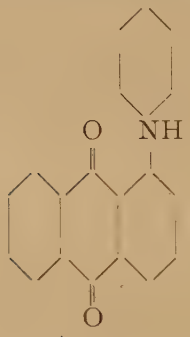
Wie der Vergleich ergab, sind die im vorhergehenden beschriebenen Substanzen Parabromtoluyl-o-benzoesäure und Orthobromtoluyl-o-benzoesäure, sowie die zugehörigen Anthrachinone identisch. Die geringe Differenz in den Schmelzpunkten ergab sich als zum Teil von der Art des Erhitzens herrührend, und die Mischproben zeigten keine Depression. Auch die Löslichkeitsverhältnisse stimmen überein. Da in beiden Fällen von reinen Kahlbaumschen Präparaten ausgegangen war, von denen namentlich das Parabromtoluol durch seinen Schmelzpunkt sich als rein erwiesen hatte, so muß bei der Reaktion selbst unter dem Einfluß des Aluminiumchlorids eine Umlagerung stattgefunden haben, und es muß einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben, welche Substanz aus der Reaktion hervorgeht.

Für das Statthaben der Umlagerung spricht auch der Umstand, daß die aus der Reaktion zurückgewonnenen Bromtoluole nicht mehr einheitlich waren, sondern der Fraktionierung nach aus höher siedenden Gemischen bestanden, die auch in einer Kältemischung nicht fest wurden. Bei Versuchen 1.4-Dichlorbenzol zur Reaktion zu bringen, zeigte es sich, daß sowohl bei Benzolzusatz, als auch ohne diesen, entweder keine Umsetzung, oder kein brauchbares Resultat erhalten wurde.

Kondensation von o- und p-Chlormethylanthrachinon mit aromatischen Basen.

Es wurden dann noch Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob das Chlor in α- und β- Stellung durch basische Reste ausgetauscht werden kann, und zu diesem Zwecke das 1.4-Chlormethylanthrachinon und das o-Chlormethylanthrachinon, von dem die β-Stellung des Chloratoms ermittelt ist, denselben Reaktionsbedingungen unterworfen. Es zeigte sich, daß die α-Stellung die leichter austauschbare ist und es ließen sich unter den nachfolgenden Reaktionsbedingungen Kondensationsprodukte erhalten.

Para-methyl-anilido-anthrachinon.



In einem kleinen, mit Steigrohr versehenen Erlenmeyerkölbchen wurden 2,0 g p-Chlormethylanthrachinon mit 12,0 g Anilin und 2,0 g geschmolzenem und fein gepulvertem Natriumacetat im Ölbade zwölf Stunden lang auf 185° erhitzt. Beim Behandeln des dunkelroten Reaktionsgemisches mit konzentrierter Salzsäure bildete sich ein schwarzes, allmählich erstarrendes Harz, das nochmals mit Salzsäure zerrieben und mit Wasser gewaschen wurde. Nach dem Trocknen auf Ton wurde das tiefschwarze Pulver aus Alkohol, in dem es sich mit roter Farbe löste, umkristallisiert. 1.4-Methyl-anilido-anthrachinon bildet rötlichschwarze ge-

bogene Nadeln und Stäbchen vom Smp. 144°, die sich in Äther in der Wärme, leicht in Chloroform, Aceton und Benzol und schwer in Ligroin lösen. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt die Substanz mit grünlicher Farbe auf, während sie in rauchender Salzsäure vollkommen unlöslich ist.

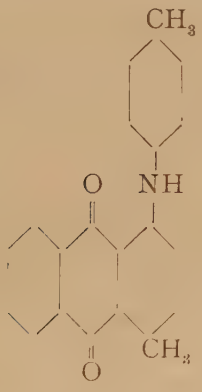
Analyse.

0,1442 g Substanz gaben 5,8 ccm N (754 mm, 18°).

$C_{21}H_{15}O_2N$: Ber. N 4,47 %

Gef. N 4,68 %.

Para-methyl-p-toluido-anthrachinon.



In gleicher Weise wurden 2,0 g 1.4-Chlormethylanthrachinon mit 12,0 g p-Toluidin und 2,0 g geschmolzenem Natriumacetat 12 Stunden lang auf 198° erhitzt. Beim Versetzen mit Salzsäure scheidet sich ein dunkelroter, fast schwarzer Niederschlag ab, der mehrmals abwechselnd mit Salzsäure und Wasser behandelt, gut gewaschen und auf Ton getrocknet wurde. Das p-Methyl-p-toluido-anthrachinon ist in Aceton, Xylol, Benzol, Essigäther, Chloroform und Eisessig leicht löslich, schwerer in Alkohol und Ligroin. Nach dem Umkristallisieren aus Aceton und aus Eisessig erhält man es in tief dunkelroten bis schwarzen Stäbchen

und Plättchen. Die Substanz schmilzt bei 159—160°. Die Ausbeute an Rohprodukt war theoretisch. Die Lösungen sind tiefblutrot gefärbt.

Analyse.

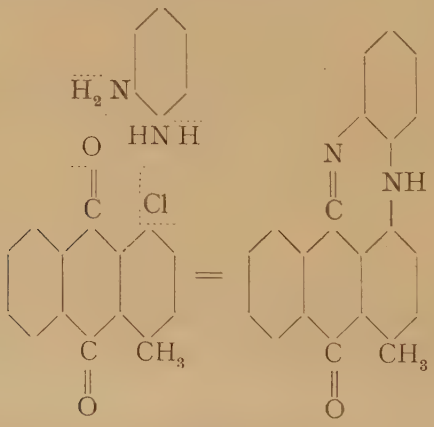
0,1145 g Substanz gaben 4,40 ccm N (761 mm, 21°).

$C_{22}H_{17}O_2N$: Ber. N 4,28%.

Gef. N 4,46%.

Kondensationsprodukt aus 1.4-Chlormethylanthrachinon und o-Phenylendiamin.

5,0 g o-Phenylendiamin erhitzt man mit 2,0 g 1.4-Chlormethylanthrachinon und 2,0 g geschmolzenem und gepulvertem Natriumacetat im Ölbade 12 Stunden lang auf 185°. Während des Erhitzens leitet man einen langsamen Wasserstoffstrom über das Reaktionsgemisch. Die Umsetzung geht nach folgendem Schema vor sich.



$+ H_2O + HCl.$

Es bildet sich eine schwarzviolette Masse, die, mit konzentrierter Salzsäure und Wasser behandelt, nach dem Trocknen auf Ton ein tiefschwarzviolettes Pulver liefert. Die Substanz ist schwer löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol und Aceton, sehr schwer in Ligroin, etwas leichter löslich

in Essigäther, leichter in Dimethylanilin, Benzoesäureester und Pyridin. Zur Reinigung kocht man das Kondensationsprodukt längere Zeit mit Eisessig aus. Es löst sich darin eine geringe Menge der Substanz auf, die beim Stehen in dunkelblauen Nädelchen auskristallisiert, während die Hauptmenge als braunrotes Kristallpulver ungelöst bleibt. In einer größeren Menge Eisessig ist auch dieses bei längerem Kochen löslich und kristallisiert daraus in einheitlichen, braunroten Plättchen von prismatischer Form. Nochmals aus Toluol umkristallisiert zeigt die Verbindung den Schmelzpunkt 294—295°. Sie ist in konzentrierter Salzsäure unlöslich, in konzentrierter Schwefelsäure dagegen mit gelbgrünlicher Farbe löslich.

Analysen.

0,1842 g Substanz gaben 14,2 ccm N (745 mm, 16°).

$C_{21}H_{14}ON_2$: Ber. N 9,03%
Gef. N 8,92%.

0,1524 g Substanz gaben 0,4521 g CO_2 und 0,0579 g H_2O.

$C_{21}H_{14}ON_2$: Ber. C 81,25% H 4,54%.
Gef. C 80,91% H 4,25%.

Die in gleicher Weise durch Wechselwirkung von o-Chlormethylanthrachinon mit Basen angestellten Versuche führten nicht zu Kondensationsprodukten.

II. Beiträge zur Konstitution des Anthranils.

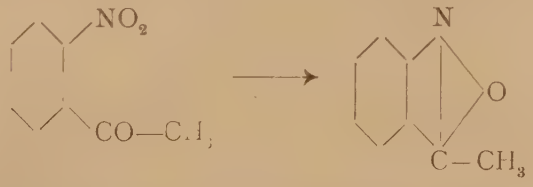
Einleitung.

Die bisher vorliegenden Resultate über diese Frage haben eine theoretisch nicht uninteressante Tatsache näher beleuchtet, die besonders hervorgehoben zu werden verdient.

Man findet ja in der Regel die Reaktionen, welche eine Substanz zeigt, bei den homologen und ähnlich konstituierten Verbindungen wieder, aber es wird unter Umständen doch mit zunehmender Veränderung des Moleküls ein Punkt kommen, an dem der Reaktionsverlauf ein anderer wird und bei dem die ursprüngliche Reaktion durch eine andere abgelöst wird. Handelt es sich um einfache Substanzen, so wird man in der Regel verfolgen können, aus welchem Grunde die neue Reaktion eintritt und bei welchen ähnlich konstituierten Substanzen sie sich ebenfalls findet.

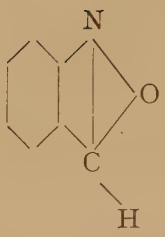
Beim Anthranil lassen sich diese Verhältnisse sehr gegenau verfolgen.

E. Bamberger hat gezeigt,[1]) daß bei der Reduktion des o-Nitroacetophenons Methylanthroxan entsteht



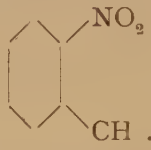
und er nimmt deshalb an, daß bei der Reduktion des o-Nitrobenzaldehyds, die bekanntlich zum Anthranil führt, eine ähnlich konstituierte Substanz entstehen muß. Infolgedessen erteilt er dem Anthranil das folgende Symbol

[1]) Berl. Ber. **36**, 1619 (1903).

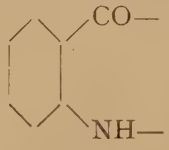


(I).

Nun ist aber durch eine Reihe von Beispielen bekannt, daß Substanzen, welche die Gruppierung

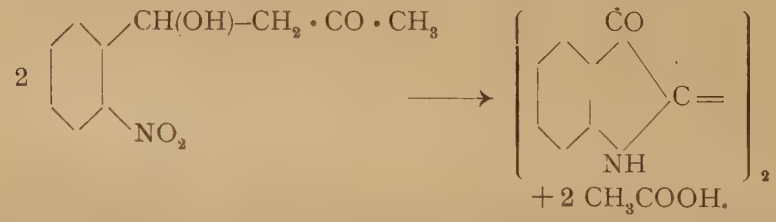


haben, bei einer ganzen Anzahl von Reaktionen die Tendenz zur Bildung nachstehenden Formelbildes zeigen:



(II).

So wird das o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon bekanntlich durch Alkali schon bei gewöhnlicher Temperatur in Indigo übergeführt.[1])

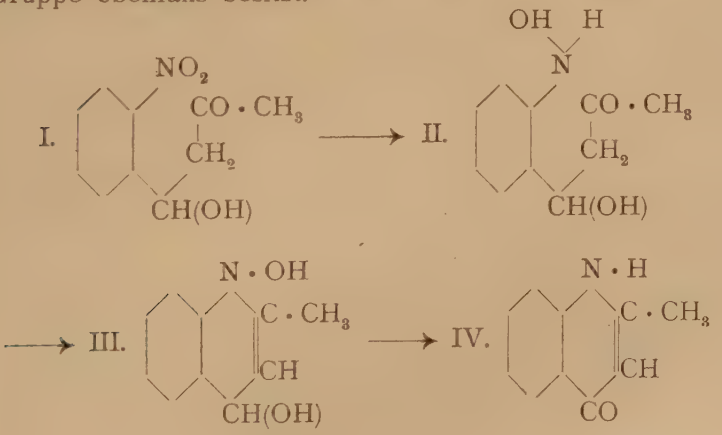


Ferner verwandelt sich die o-Nitrocinnamoylameisensäure unter ganz ähnlichen Bedingungen in Indigo.[2])

---

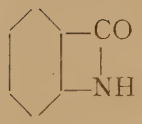
[1]) Berl. Ber. **15**, 2860 (1882).
[2]) Berl. Ber. **15**, 2649, 2863 (1882).

Dieselbe Gruppierung findet sich bekanntlich auch beim Isatin, zu dessen Bildung aus o-Nitro-Verbindungen ebenfalls verschiedene Methoden existieren. Während bei diesen Reaktionen sich ein Fünferring bildet, hat es sich gezeigt, daß auch bei der Entstehung eines N-haltigen Sechserringes, also bei Chinolinderivaten, dieselbe Gesetzmäßigkeit unter Umständen hervortritt. So haben G. Heller und Sourlis gefunden,[1]) daß bei der vorsichtigen Reduktion des vorhin erwähnten o-Nitrophenylmilchsäuremethylketons γ-Ketohydrochinaldin sich bildet, welches die charakteristische Gruppe ebenfalls besitzt.

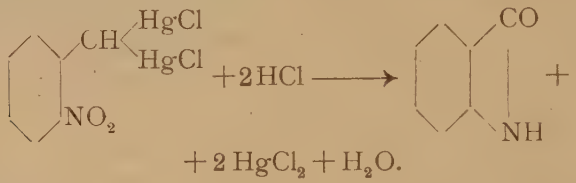


Da diese Tatsache somit für den Fünfer- und Sechserring Gültigkeit hat, so war es wahrscheinlich, daß auch bei dem Viererring, welcher also die erwähnte Gruppierung unter Bindung der beiden orthoständigen Gruppen enthält,

[1]) Berl. Ber. **41**, 2693 (1908).



ähnliche Verhältnisse vorliegen. In der Tat konnte Reissert[1]) zeigen, daß das o-Nitrobenzal-dimerkurichlorid, das salzsaure Salz der beim Kochen von o-Nitrotoluol mit Quecksilberoxyd und Natronlauge entstehenden Verbindung, durch konzentrierte Salzsäure leicht in Anthranil übergeht.



Hier findet also durch den Einfluß der Säure dieselbe Umlagerung statt, wie sie beim o-Nitrobenzaldehyd durch Reduktionsmittel erfolgt.

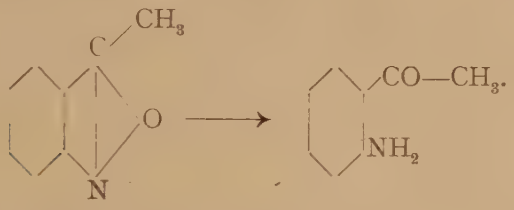
Es ergibt sich somit die interessante Tatsache, daß die Reaktion, die vom o-Nitrobenzaldehyd zum Anthranil führt, nicht nur, wie Bamberger annimmt, in Analogie zu setzen ist zur Reduktion des o-Nitroacetophenons, sondern sich auch in anderer Weise in vollkommener Durchsichtigkeit auf diesem zweiten Wege herleitet, und es folgt daraus, daß nur die Reaktionen der Substanz herangezogen werden dürfen, um zu entscheiden, welche Verhältnisse nun eigentlich bei der Bildung der Verbindungen vorliegen, ob die Substanz dem Methylanthroxan analog konstituiert ist, oder ob bei ihrer Bildung die andere Gesetzmäßigkeit Gültigkeit gehabt hat.

Es sind von G. Heller schon Vergleiche der Reaktionen von Anthranil und Methylanthroxan angestellt worden. Natürlicherweise sind auch Ähnlichkeiten vorhanden, so im Geruch und einigen Eigenschaften, welche sich aus der schwachen Basennatur von Anthranil und Methylanthroxan

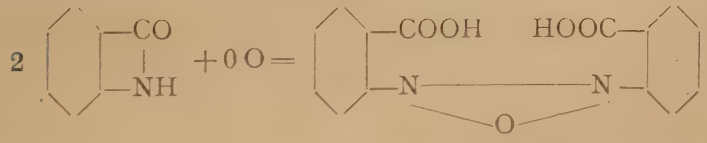
[1]) Berl. Ber. **40**, 4214 (1907).

ergeben. Es ist ferner selbstverständlich, daß bei der Reduktion von Anthranil o-Amidobenzaldehyd[1])

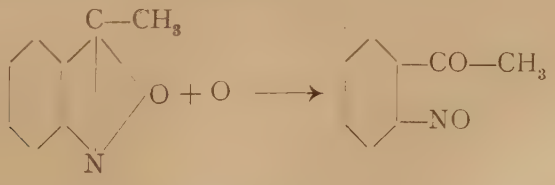
und daß in analoger Weise aus Methylanthroxan o-Amidoacetophenon entstehen muß.



Aber bei anderen Reaktionen treten Verschiedenheiten hervor, die man von den verschieden gebauten Formeln erwarten muß. So haben G. Heller und Nötzel gezeigt,[2]) daß bei der Oxydation des Anthranils mit Salpetersäure und Kaliumbichromat bei 75° Azoxybenzoesäure entsteht,



während bei der Oxydation des Methylanthroxans, welches leichter angegriffen wird, bei 40—45° unter sonst ähnlichen Verhältnissen, o-Nitrosoacetophenon sich bildet.



[1]) Berl. Ber. **15**, 2575 (1882).

[2]) Journ. f. prakt. Chem. **77**, 160 (1908).

Während ferner Anthranil leicht mit Benzoylchlorid, Chlorkohlensäureester und Phenylhydrazin reagiert, sind diese Agenzien beim Methylanthroxan ohne Einwirkung.

Charakteristisch unterschieden ist auch das Verhalten beider Substanzen gegen Salzsäure und festes Natriumnitrit, wobei die Konzentration der Säure von Einfluß ist. 23%ige Salzsäure und Nitrit bilden bei —15° eine Substanz von der Bruttoformel

$$C_7H_4N_2O_2,$$

welche sehr unbeständig ist[1]) und nach Bamberger als Orthoaldehydonitrosophenylhydroxylamin anzusehen ist.

Methylanthroxan bildet aber unter gleichen Verhältnissen nicht, wie Bamberger behauptet, eine analoge Substanz, sondern Methylanthroxandichlorid neben der Diazoniumverbindung des o-Amidoacetophenons.[2])

Eine weitere Umformung, die den Unterschied in der Konstitution der beiden Basen beweist, erfolgt bei der Einwirkung von Anilin.

Nach einer Reaktion, welche unter Leitung des Prof. A. Einhorn von Otto L. Buhlmann gefunden wurde,[3]) kondensiert sich Anthranil mit Anilin zu einer Verbindung, welche die Bruttoformel $C_{20}H_{17}ON_3$ besitzen soll. Die Darstellungsmethode der Verbindung konnte soweit verbessert werden, daß diese mit leidlicher Ausbeute bequem reproduzierbar war.

3,4 g Anilin wurden mit der gleichen Menge 50%iger Essigsäure gelöst, 4,5 g Anthranil und 5,0 g Alkohol zugegeben, wodurch eine klare Lösung entstand. Bei mehrtägigem Stehen im verschlossenen Gefäße schieden sich gelbe Nadeln ab, deren Menge nach dem Auswaschen mit Alkohol 1,3 g betrug. Die Verbindung wird am besten aus Methylalkohol umkristallisiert und schmilzt gegen 172°. Die Analysen der Substanz stimmen fast ebenso gut auf

[1]) G. Heller, Journ. f. prakt. Chem. **77**, 168 (1908).
[2]) Journ. f. prakt. Chem. **80**, 325 (1909).
[3]) Inaug.-Diss. München, 1902.

die Formel $C_{20}H_{15}ON_3$, welche aus zwei Molekülen Anthranil und einem Molekül Anilin unter Austritt von einem Molekül Wasser sich herleitet. Auch die Molekulargewichtsbestimmung lieferte ein hiermit in Übereinstimmung zu bringendes Resultat.

0,1792 g Substanz gaben 0,0853 g $H_2O = 5{,}325\,\%$ H
0,4990 g $CO_2 = 75{,}94\,\%$ C.

0,1322 g Substanz gaben 15 ccm N (15°, 751 mm) = 13,29 % N.

Berechnet für $C_{20}H_{15}ON_3$: C 76,67 %
H 4,78 %
N 13,42 %.

Berechnet für $C_{20}H_{17}ON_3$: C 76,19 %
H 5,39 %
N 13,33 %.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode.

58,05 Äthylenbromid. 0,1919 Substanz. Depression 0,12. = Molekulargewicht 324.

Berechnet $C_{20}H_{17}ON_3 = 315$.
„ $C_{20}H_{15}ON_3 = 313{,}23$.

Die Substanz ist ziemlich leicht löslich in Benzol, Aceton, Essigäther, kalt auch in Chloroform, schwerer in Alkohol und Äther und sehr schwer in Ligroin. Sie wird von mäßig konzentrierter Salzsäure nicht unverändert gelöst, es scheidet sich vielmehr alsbald eine farblose Verbindung aus, welche durch Umlagerung der ursprünglichen Substanz entstanden ist. Die umgelagerte Verbindung ist schwerlöslich in heißem Methylalkohol, Essigester, noch schwerer in Benzol, leichter in Eisessig und Aceton, und kristallisiert aus letzterem Lösungsmittel langsam in feinen Nadeln, welche erst oberhalb 280° schmelzen. Die Substanz ist unlöslich in Alkali und sehr schwach basisch.

Erhitzt man die gelbe Substanz mit überschüssigem Essigsäureanhydrid eine viertel Stunde zum Sieden, so erstarrt die Masse beim Erkalten zu feinen Nadeln, welche in Chloroform, Essigäther und Aceton in der Wärme leicht löslich, in Ligroin schwer löslich sind. Der Schmelzpunkt wurde nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol zu 186° gefunden. Die Analyse ergab den Eintritt einer Acetylgruppe.

Analyse.

$C_{22}H_{17}O_2N_3$: Ber. N 11,85%.

0,1304 g Substanz gaben 14 ccm N (746 mm, 23°).

Gef. N 12,15%.

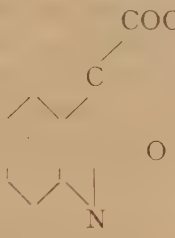
Ähnliche Kondensationsprodukte bildet das Anthranil mit p- und o-Toluidin, doch findet bei den Ansätzen, die mit den äquivalenten Mengen erfolgen, keine Kristallabscheidung statt. Die Bildung der Reaktionsprodukte ergab sich aber, als mit verdünnter Salzsäure angesäuert und das Anthranil mit Wasserdampf abdestilliert wurde. Die Umsetzungsprodukte blieben in beiden Fällen als harzige Masse zurück.

Im Gegensatz hierzu reagiert Methylanthroxan nicht mit Anilin.

0,68 g Anilin wurden mit der gleichen Menge 50%iger Essigsäure gelöst, 0,5 g Methylanthroxan und ebensoviel Alkohol zugegeben und zehn Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es wurde dann mit Salzsäure bis zur Kongoreaktion angesäuert und Methylanthroxan mit Wasserdampf abgetrieben. Die Base wurde ziemlich quantitativ wiedergewonnen und gab in alkoholischer Lösung mit Quecksilberchlorid ein Doppelsalz, welches nach dem Umkristallisieren aus Benzol den richtigen Schmelzpunkt 169,5° zeigte. Die rückständige Lösung war vollständig klar, ein Zeichen, daß keine Kondensation eingetreten war, und hinterließ beim Eindampfen salzsaures Anilin (Smp. 195°). Der Versuch wurde nochmals wiederholt und nach längerem

Stehen bei gewöhnlicher Temperatur noch eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, doch war auch jetzt keine Kondensation erfolgt.

Daß das Anthranil nicht die Bambergersche Formel besitzt, ergibt sich auch, wie G. Heller schon gezeigt hat, aus der Tatsache, daß die Anthroxansäure von der Formel



beim Erhitzen mit Wasser auf 150° nicht Anthranil gibt,[1]) wie man erwarten sollte, und wie Bamberger behauptete, sondern Anilin. Da der Versuch von fundamentaler Wichtigkeit ist, wurde die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte nochmals unter subtileren Bedingungen wiederholt, und zwar in der Art, daß der Rohrinhalt[2]) zunächst mit Salzsäure bis zur Kongoreaktion versetzt wurde, und dann Wasserdampf durchgeleitet wurde. Wäre Anthranil in Spuren vorhanden gewesen, so hätte dieses zunächst allein übergehen müssen. Es wurden nur einige Kubikzentimeter Destillat in mehreren Proben gesondert aufgefangen, welches klar war und schwach aromatischen, von Anthranil differenzierten Geruch zeigte. Auch verflüchtigte sich die Base mit Wasserdampf schwerer als Anthranil. Auf Zusatz des halben Volumens kalt gesättigter Quecksilberchloridlösung schied sich langsam eine geringe Menge feiner Nadeln ab, welche aber nicht den Schmelzpunkt des Anthranilsublimats zeigten, sondern schon bei 168° deutlich gesintert und geschwärzt und bei 170° geschmolzen waren. Die Menge der Kristalle reichte gerade zu einer Schmelzpunktsbestimmung aus. Bei

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **80**, 320 (1909).
[2]) Journ. f. prakt. Chem. **80**, 321 (1909).

einem zweiten Versuch wurde die Substanz mit der ungefähr gleichen Menge Anthranilsublimat gemischt, welches in derselben Weise durch Versetzen einer wässerigen Anthranillösung mit Quecksilberchlorid hergestellt war und ziemlich scharf bei 177° schmolz, nachdem vorher nur leichte Verfärbung eingetreten war. Die Mischung begann schon gegen 156° sich zu verfärben, begann gegen 160° zu sintern, war aber erst bei 176° völlig geschmolzen. Einen entscheidenden Wert kann man natürlich diesen Proben nicht beilegen, da die kleine Menge der Substanz ein Umkristallisieren nicht zuließ. Das Resultat scheint aber eher dafür zu sprechen, daß die erhaltene Base von Anthranil verschieden ist, vielleicht Anthroxan (Formel I). Aber selbst für den Fall, daß wirklich Anthranil darin enthalten ist, so ist die Menge so gering, daß in Anbetracht der großen Beständigkeit der Verbindung unter den Entstehungsbedingungen, keine einfache Kohlensäureabspaltung aus der Anthroxansäure vorliegen dürfte.

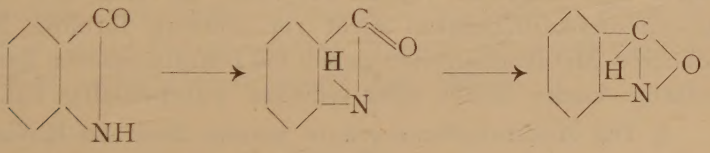
Der harzige Rückstand von der Zersetzung besteht größtenteils aus einer Säure, welche sich in Soda leicht löst und nach wiederholtem Umkristallisieren aus Eisessig bei 247—248° schmilzt (früher ist angegeben 245°). Die Verbindung ist in heißem Wasser sehr schwer löslich und kann so von unveränderter Anthroxansäure getrennt werden.

Beim Anthranil war in dem Kontrollversuch,[1]) bei dem die Base mit Wasser auf 158°—161° erhitzt war, neben unverändertem Anthranil eine Verbindung vom Schmelzpunkt 245° erhalten worden, diese löste sich aber nicht in Alkali und die Mischprobe mit der Säure aus Anthroxansäure schmolz schon gegen 220°. Neben dieser Substanz und bei wenig erhöhter Reaktionstemperatur (165°), waren noch andere Verbindungen entstanden, es sind nämlich der Substanz Kristalle beigemengt, die in Eisessig schwerer löslich sind, noch nicht bei 285° schmelzen, keine basischen Eigenschaften mehr besitzen und der Kristallform nach noch ein Gemisch sind.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **80**, 324 (1909).

Da somit nicht nur nicht in der Hauptumsetzung, sondern nicht einmal in den Nebenreaktionen, welche Anthroxansäure und Anthranil beim Erhitzen mit Wasser zeigen, gleiche Produkte entstehen, so kann die Anthroxansäure keinesfalls die Karbonsäure des Anthranils sein, ein Beweis mehr dafür, daß dieses die Karbonimidformel besitzt.

Eine Komplizierung der Verhältnisse hat sich dann ergeben aus der Tatsache, daß Anthranil, wenn man es nicht in 23 %iger, sondern in 39 %iger Salzsäure löst und unter guter Kühlung festes Natriumnitrit einträgt, jetzt ein ganz anderes Reaktionsprodukt liefert, nämlich hauptsächlich zwei Verbindungen, die analog sind den aus Methylanthroxan entstehenden (Anthroxandichlorid und o-Aldehydophenyldiazoniumchlorid). Hieraus ergibt sich, daß unter dem Einfluß von starker Mineralsäure das Anthranil umgelagert wird, indem Wasserstoff und Sauerstoff an bestimmter Stelle fixiert werden, worauf dann der Bindungswechsel erfolgt.



Es fragte sich nun, ob das Anthranil durch die konzentrierte Säure in eine desmotrope Form übergeführt wird, die an und für sich beständig ist, der Versuch ergab aber, daß das bei der Reaktion sich umlagernde Anthranil bei Aufhebung der Säurewirkung wieder zurückgebildet wird.

1,0 g Anthranil blieb in der zehnfachen Menge 39 %iger Salzsäure eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen. Die Flüssigkeit wurde dann mit Wasser versetzt und mit Soda neutralisiert. Beim Ausschütteln mit Äther wurde die Base quantitativ zurückgewonnen. 0,2 g derselben gaben in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung 0,55 g Anthranilsublimat, welches sofort rein war und für sich und in Mischung mit dem Typ den richtigen Schmelzpunkt zeigte.

Zusammenfassung.

Teil I.

1. Aus färbereichemischen Gründen wurden o- und p-Xyloylbenzoesäure nach der G. Hellerschen Methode dargestellt nnd die Ausbeuten bestimmt, ebenso die daraus erhältlichen Dimethylanthrachinone und Dikarbonsäuren. Es zeigte sich, daß die Ausbeuten besser, und die Präparate reiner, als die früher dargestellten, waren. Die p-Xyloyl-o-benzoesäure konnte kristallinisch erhalten werden. Entgegen den Angaben von K. Elbs sind die Salze der Anthrachinondikarbonsäuren nicht rot, sondern farblos. Mit Scheurer-Metallbeizstreifen geben die Dikarbonsäuren kaum gefärbte Lacke, ziehen aber teilweise wahrnehmbar auf.

2. Die Anthracylbenzoesäure konnte über das Kaliumsalz kristallinisch erhalten werden. Der Eintritt des Phtalsäurerestes erfolgt im Mesokohlenstoff.

3. Auch Phenanthren läßt sich mit Phtalsäureanhydrid kondensieren, doch war es nicht möglich, die aus chemisch reinem Phenanthren dargestellte Säure kristallinisch zu erhalten.

4. Durch die Darstellung der o-Fluorenoylbenzoesäure in Gegenwart von Benzol wurde bewiesen, daß die Verunreinigungen des Phenathrens wesentlich aus Fluoren bestehen.

5. In gleicher Weise lassen sich α- und β-Chlornaphtalin mit Phtalsäureanhydrid kondensieren und die Ketonsäuren durch konzentrierte Schwefelsäure in α- und β-Chlornaphtanthrachinone überführen. Die Kalischmelze der α-Chlornaphtoylbenzoesäure lieferte eine Oxynaphtoesäure, die durch das Acetylderivat charakterisiert wurde.

6. Durch Oxydation der α- und β-Chlornaphtoylbenzoesäure mit Kaliumpermanganat entstehen zwei Chlor-monokarboxy-benzoylbenzoesäuren.

7. Die β-Chlornaphtoylbenzoesäure konnte in ein Nitroderivat übergeführt werden.

8. Durch Behandeln des β-Chlornaphtanthrachinons mit SO_3-haltiger Schwefelsäure entsteht eine β-Chlornaphtanthrachinonsulfosäure.

9. Brombenzol läßt sich ebenfalls mit Phtalsäureanhydrid kondensieren. Die entstehende Ketonsäure konnte durch Erhitzen mit SO_3-haltiger Schwefelsäure in β-Bromanthrachinon übergeführt werden. Der Eintritt des Phtalsäurerestes erfolgt also beim Brombenzol in p-Stellung zum Halogen.

10. Auch p- und o-Bromtoluol liefern o-Ketonsäuren, die zu p- und o-Brommethylanthrachinon kondensiert werden konnten.

11. Beim 1.4-Chlormethylanthrachinon läßt sich das in α-Stellung befindliche Chloratom durch basische Reste ersetzen: mit o-Phenylendiamin entsteht ein Kondensationsprodukt, welches einen neuen Ring enthält.

Teil II.

Die Konstitution von Anthranil und Methylanthroxan wurde durch das Verhalten gegen Anilin bewiesen. Zwei Moleküle Anthranil und ein Molekül Anilin bilden unter Austritt von einem Molekül Wasser ein Kondensationsprodukt, welches näher charakterisiert wurde.

Methylanthroxan reagiert nicht mit Anilin.

Vita.

Ich, Erich Grünthal, evangelisch-lutherischer Konfession, bin am 20. Januar 1883 in Stargard in Pommern als Sohn des inzwischen verstorbenen Kaufmanns Oscar Grünthal geboren. Ich besuchte das Königliche Gröningsche Gymnasium in Stargard bis zum Herbst 1898 und trat dann ebendort als Eleve in die Ratsapotheke ein. Nach bestandenem Vorexamen war ich drei Jahre als Gehilfe in Stadtoldendorf (Braunschweig), Halle a. S. und Leipzig tätig. Vom 1. Oktober 1904 bis 1. Oktober 1905 diente ich als Einjährig-Freiwilliger im Kolbergschen Grenadier-Regiment Graf Gneisenau (2. Pomm.) Nr. 9, dem ich jetzt durch Patent vom 18. 12. 08 als Leutnant d. Res. angehöre. Im Wintersemester 1905/06 und Sommersemester 1906 studierte ich an der Universität München, vom Wintersemester 1906/07 ab in Leipzig, wo ich im Sommersemester 1907 das pharmazeutische Staatsexamen mit „Sehr gut“ bestand. In Leipzig hörte ich die Dozenten:

Prof. Beckmann, Boehm, Deussen, Hantzsch, Heller, Miehe, Pfeffer, Wiener.